



dr hab. inż. Beata Mossety-Leszczak, prof. PRz
Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny
Katedra Technologii i Materiałoznawstwa
Chemicznego
al. Powstańców Warszawy 6, 35-959 Rzeszów
tel.: +48 17 685 17 50, +48 17 865 17 99
e-mail: mossety@prz.edu.pl

Rzeszów, 03.01.2025 r.

RECENZJA
rozprawy doktorskiej Pani mgr inż. Karoliny Olszowskiej
zatytułowanej

„Binarne i hybrydowe kompozyty epoksydowe z piankami węglowymi i materiałem grafenowym w roli napelniaczy”

Niniejsza recenzja została wykonana na zlecenie Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych Polskiej Akademii Nauk w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych w dyscyplinie nauki chemiczne w oparciu o art. 187 Ustawy z dnia 20 lipca 2018 roku „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce” (z późn. zm.).

Rozprawa doktorska mgr inż. Karoliny Olszowskiej pt. „Binarne i hybrydowe kompozyty epoksydowe z piankami węglowymi i materiałem grafenowym w roli napelniaczy” została zrealizowana w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze. Promotorem pracy była Pani dr hab. Sławomira Pusz, a promotorem pomocniczym Pan dr inż. Marcin Godzier.

Inżynieria materiałowa jest interdyscyplinarną dziedziną badań naukowo-technicznych, której głównym celem jest projektowanie, ulepszanie/optimalizacja i dostosowanie właściwości materiałów w celu spełnienia określonych wymagań. Istotnym elementem inżynierii materiałowej jest także analiza i powiązanie wpływu określonych parametrów struktury chemicznej i fizycznej materiałów na ich właściwości termiczne, mechaniczne, elektryczne, optyczne i inne. Różnego typu kompozyty otrzymywane przez połączenie dwu lub więcej odrębnych komponentów w celu otrzymania nowego materiału o ulepszonych właściwościach, są niewątpliwie ważnym obszarem innowacji tej dziedziny, kluczowym i niekiedy wręcz strategicznym w projektowaniu materiałów, które spełniają wygórowane



wyzwania inżynierskie. Możliwości dostosowywania właściwości kompozytów do konkretnych zastosowań zapewnia ich ciągły rozwój i znaczenie m.in. w takich branżach jak lotnictwo, motoryzacja, budownictwo, a także jako materiały inteligentne, stosowane w nanotechnologiach, do wytwarzania urządzeń biomedycznych i systemów energii odnawialnej, do magazynowania energii cieplnej czy materiałów zdolnych do absorbowania różnych rodzajów energii, takich jak energia elektromagnetyczna, mechaniczna czy akustyczna.

W obszar tych istotnych i aktualnych zagadnień badawczych wpisuje się także rozprawa mgr inż. Karoliny Olszowskiej, która dotyczy wytwarzania i analizy właściwości nowych binarnych i hybrydowych kompozytów epoksydowo-węglowych. Oprócz dobrze znanych i wykorzystywanych napełniaczy z tej grupy, takich jak nanopłatki grafenowe i grafit proszkowy, Autorka pracy jako napełniacz zastosowała rzadko dotychczas stosowane porowate materiały węglowe, które otrzymała i zdefiniowała ich strukturę, co jest znaczącym wkładem Doktorantki do badań związanych z wytwarzaniem nowych materiałów kompozytowych.

Pani mgr inż. Karolina Olszowska przedłożyła rozprawę doktorską w formie liczącego 203 strony opracowania, przygotowanego wg klasycznego układu, w którym wyróżnić można zasadniczo trzy części: literaturową, doświadczalną oraz omówienie wyników z podsumowaniem i wnioskami. Kolejno podany jest wykaz wykorzystywanej do opracowania pracy literatury, liczący 289 pozycji, streszczenie i abstrakt w języku angielskim, spis rysunków i tabel oraz dorobek naukowy Doktorantki.

Rozprawa rozpoczyna się od wykazu skrótów, kolejno po wprowadzeniu do tematyki pracy, zamieszczony jest rozdział zatytułowany „Przegląd literaturowy”, w którym omówiono zagadnienia związane z zakresem tematycznym rozprawy, dotyczącym kompozytów polimerowo-węglowych, w tym materiałów polimerowych i napełniaczy stosowanych do otrzymywania kompozytów. W jednym z podrozdziałów opisano metody wytwarzania i zastosowanie pianek węglowych w kompozytach, wskazano także korzyści z zastosowania tego typu dodatków. Do opracowania tej pierwszej części pracy Autorka wykorzystwała obszerną literaturę, liczącą 226 pozycji. W mojej opinii część literaturowa obejmuje najważniejsze tematycznie zagadnienia i wystarczająco wprowadza do dalszych części pracy. Do tej części pracy mam jednak następujące pytania i uwagi:

- 1) str. 10 – we fragmencie tekstu w części poświęconej duroplastom, dotyczącym żywic poliestrowych, stosowanych jako osnowa kompozytów, nie sprecyzowano w jaki sposób powstaje w tym przypadku trójwymiarowa struktura usieciowana; w tej części wskazane byłoby także podanie jak powstają i jakie rodzaje grup funkcyjnych tworzą się w trakcie sieciowania fenoplastów, aminoplastów i poliuretanów,
- 2) str. 11 – w części poświęconej termoplastom scharakteryzowany jest polipropylen, jednak podany jest sposób jego sieciowania, a nie otrzymywania typowego termoplastycznego PP,
- 3) str. 12 – polistyren wysokoudarowy (HIPS) otrzymywany jest najczęściej w polimeryzacji blokowo-suspensyjnej styrenu z rozpuszczonym w monomerze polibutadienem; w pracy użyto sformułowania w polimeryzacji masowej,
- 4) str. 12 – proszę o wyjaśnienie cytowanego fragmentu: „Polichlorek winylu otrzymuje się poprzez polimeryzację addycyjną (rodnikową), w której monomery chlorku winylu tworzą łańcuch [33,34]. Następnie chlorek winylu poddaje się działaniu kwasu nadrtlenowego pod ciśnieniem, uzyskując w ten sposób polichlorek winylu.”
- 5) str. 13 – co oznacza określenie „sztywne bagaże” użyte przy opisie zastosowania ABS,
- 6) str. 20 – fragment ”prowadzone były przez Schechter’a i inni [59], którzy stwierdzili”..., należałoby w mojej opinii nieco przeredagować, np. na ...”prowadzone były przez Schechter’a z zespołem [59], którzy stwierdzili”...,
- 7) str. 25 – o jaki tetrabromek chodzi we fragmencie „W przypadku połączenia tlenu grafenu z tetrabromkiem, jako podstawę do wytrącenia na ich powierzchni związku antymonowo-molibdenowego”....

Następnie, po części literaturowej, podany jest cel i zakres pracy (rozdział 3), wykorzystywane materiały i metody badań, otrzymywanie pianek węglowych i kompozytów epoksydowych, binarnych i hybrydowych (rozdział 4).

Celem pracy było określenie, w jaki sposób ziarna pianki węglowej, wykorzystane jako napęlniacz kompozycji epoksydowej, oddzielnie lub w konfiguracji z materiałem grafenowym, wpływają na właściwości końcowych finalnych kompozytów polimerowo-węglowych, zarówno binarnych, jak i hybrydowych. Autorka rozprawy wskazała zakres zaplanowanych i zrealizowanych prac, których wykonanie umożliwiło ocenę wpływu syntezowanych w pracy napęlniaczy na właściwości otrzymanych kompozytów. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Pani mgr inż. Karolina Olszowska opracowała metodę wytwarzania takiego porowatego napęlniacza z usieciowanego prekursora epoksydowo/fenolowo-formaldehydowego oraz pianki w wersji zmodyfikowanej nanopłatkami grafenowymi. Do badań stosowano trzy różne frakcje roztartych pianek węglowych, których właściwości określono na podstawie między innymi oznaczenia gęstości, porowatości, metod spektroskopowych (spektroskopia Ramana, FTIR), mikroskopii elektronowej SEM. W pracy do przygotowania porównawczych

kompozytów wykorzystano także komercyjnie dostępne napelniacze tj. nanopłatki grafenowe i grafit proszkowy oraz przygotowano próbkę nie zawierającą żadnego napelniacza, jedynie osnowę polimerową, składającą się z żywicy epoksydowej Epidian 6 i tetraetylenotetraaminy (EP/TETA).

W ramach pracy przebadano i porównano właściwości względem matrycy EP/TETA łącznie 14 następujących kompozytów:

- kompozyty binarne (10 układów):
 - z pianką węglową podstawową; 3 różne frakcje ziarnowe: ogólna (cząstki o wielkości poniżej 315 μm), gruboziarnista (cząstki o wielkości 200 - 315 μm), drobnoziarnista (cząstki o wielkości poniżej 200 μm),
 - z pianką węglową modyfikowaną nanopłatkami grafenowymi; 3 różne frakcje ziarnowe jak wyżej,
 - z nanopłatkami grafenowymi; 3 różne udziały procentowe napelniacza (0,2%, 0,5% i 1% wag.),
 - z grafitem proszkowym (10% wag.).
- kompozyty hybrydowe (4 układy): zawierające dodawane w różnej kolejności (metoda I i II) piankę węglową podstawową i nanopłatki grafenowe (0,2%, i 1% wag.).

Wszystkie wymienione wyżej, otrzymane w pracy kompozyty (ich przygotowanie także wymagało opracowania odpowiednich procedur, gwarantujących możliwe równomierny rozkład napelniaczy), zostały scharakteryzowane pod kątem wybranych właściwości, a uzyskane parametry wzajemnie skorelowano w odniesieniu do składu badanych próbek. Oznaczono ich gęstość, zdefiniowano morfologię (mikroskopia SEM pozwoliła m.in. na określenie dystrybucji napelniacza w osnowie epoksydowej), odporność termiczną (TGA), właściwości termomechaniczne i lepkosprężyste (DMA), określono parametry wytrzymałościowe (oznaczenie twardości i odkształcenia sprężystego metodą Brinella) oraz właściwości tribologiczne (oznaczenie współczynnika tarcia *COF*, ubytku masy, współczynnika zużycia oraz charakterystyka śladów wytarcia po teście tribologicznym metodą SEM). Natomiast kalorymetrię DSC zastosowano głównie do określenia wpływu dodanych napelniaczy na przebieg procesu sieciowania. Wykonanie wymienionych wyżej badań, opisanych w rozdziale 5, daje możliwość wskazania potencjalnych zastosowań praktycznych otrzymanych kompozytów.

W pracy brak jest rozdziału nr 6, co jest zapewne błędem edycyjnym, a podsumowanie wyników i wnioski podane są jako kolejne rozdziały 7 i 8. Do wyników otrzymanych

i omówionych w pracy mam kilka uwag i pytań wymagających wyjaśnienia, a także zagadnień do dyskusji. W związku z tym bardzo proszę Doktorantkę o odpowiedź bądź komentarz na następujące kwestie i pytania:

- 1) str. 41 – na rys. 14 wskazane byłoby podanie wartości stopnia oligomeryzacji „n” przy wzorach strukturalnych żywicy epoksydowej Epidian 6 i żywicy fenolowo-formaldehydowej typu nowolakowego,
- 2) str. 47 – doprecyzowania wymaga czas wstępnego sieciowania kompozytów epoksydowych w temperaturze otoczenia, określenie „przez całą noc” może oznaczać np. 8 lub 12 godzin,
- 3) str. 55 – proszę o wyjaśnienie co oznaczają wartości 0,99983 i 0,0012 we wzorze (3),
- 4) czy pomiary gęstości wykonywano tylko jeden raz dla każdego rodzaju parametru i próbki, czy były one powtarzane (jeśli tak to ile razy) i czy w pracy podano wartość uśrednioną?
- 5) str. 72 – przy porównywaniu parametrów sieciowania osnowy epoksydowej uzyskanych metodą DSC dla kompozytów z napełniaczami węglowymi błędnie zinterpretowano wartości T_{go} pomijając znak minus,
- 6) analiza DSC – czy na podstawie znormalizowanej wartości ciepła sieciowania wyznaczonego metodą DSC można wskazać czy obecność grup funkcyjnych (i jakich) w konkretnych rodzajach napełniaczy wpływa na ten proces i go przyspiesza lub spowalnia?
- 7) na jakiej podstawie stwierdzono, że podczas pierwszego cyklu ogrzewania w trakcie analizy DSC dochodzi do pełnego usieciowania matrycy epoksydowej?
- 8) str. 102 – proszę o wyjaśnienie fragmentu „Ubytek masy w temperaturze piku odpowiadającego maksymalnej szybkości rozkładu dla osnowy epoksydowej i badanych kompozytów zestawiono na rys. 48. Również w tym wypadku największą szybkość ubytku masy próbki wykazano dla kompozytów binarnych z pianką modyfikowaną o frakcji CFGNP <315 μm i 200 - 315 μm oraz dla kompozytu z 1 % wag. materiału grafenowego i kompozytu z grafitem.” – dla wskazanych w tym fragmencie kompozytów ubytek masy na rys. 48 jest najmniejszy,
- 9) str. 153 – co oznacza i jak mierzono wzrost temperatury przy badaniu procesu tarcia?

Należy podkreślić, że praca jest logicznie ułożona i przygotowana niezwykle starannie. Rozprawa łącznie zawiera 65 rysunków i 10 tabel, w dysertacji utrzymany jest jednakowy format tych elementów, a ilustracje są wysokiej jakości. Literatura cytowana jest w sposób odpowiedni. Pod względem edycyjnym rozprawa nie budzi zastrzeżeń, stwierdzono nieliczne błędy stylistyczne, interpunkcyjne oraz tzw. „literówki”.

Na wysoką wartość merytoryczną i nowotarski aspekt uzyskanych efektów badań wskazuje fakt, że część wyników uzyskanych przez Doktorantkę w trakcie wykonywania pracy została już opublikowana w 3 artykułach w wysoko punktowanych czasopismach naukowych

(*Tribology International, Materials, Wear*). Oznacza to, że przeszły one weryfikację recenzentów i są upowszechniane w środowisku naukowym.

Podsumowując, Doktorantka w przedłożonej dysertacji otrzymała i scharakteryzowała nowe pianki węglowe, które wykorzystwała w różnych konfiguracjach jako napełniacze do przygotowania kompozytów epoksydowo-węglowych, binarnych i hybrydowych. Aby ocenić w jaki sposób ziarna takiego modyfikatora wpływają na właściwości finalnych kompozytów Pani mgr inż. Karolina Olszowska przygotowała także kompozyty porównawcze i z innymi stosowanymi napełniaczami węglowymi, a następnie otrzymane produkty scharakteryzowała morfologicznie, termicznie, termomechanicznie oraz pod kątem wytrzymałości mechanicznej. Wyniki badań tribologicznych pokazały złożone zależności pomiędzy strukturą kompozytu, a odpornością na ścieranie oraz mechanizmem zużycia i umożliwiają wybór odpowiedniej kompozycji do konkretnego zastosowania.

Badania przeprowadzono systematycznie, w dobrze zaplanowany sposób, Doktorantka umiejętnie wykorzystwała szereg metod analitycznych i instrumentalnych, których wyniki wnikliwie i prawidłowo zinterpretowała oraz wykorzystwała w celu sformułowania ostatecznych wniosków. Uzyskane wyniki są atrakcyjne z naukowego punktu widzenia, poza tym mogą być praktycznie wykorzystane do projektowania nowych materiałów kompozytowych.

Reasumując uważam, że rozprawa doktorska Pani mgr inż. Karoliny Olszowskiej stanowi wartościowy materiał naukowo-badawczy oraz spełnia ustawowe i zwyczajowe wymogi stawiane doktorantom (art. 187 ustawy z dnia 18 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce, Dz. U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.). Dlatego z pełnym przekonaniem zwracam się do Rady Naukowej Centrum Materiałów Polimerowych PAN w Zabrzu o dopuszczenie Pani mgr inż. Karoliny Olszowskiej do dalszych etapów postępowania doktorskiego.

Ponadto różnorodność wysokiej jakości prac badawczych przedstawionych w rozprawie, wnikliwa interpretacja wyników analiz i ich opracowanie, cenna wartość merytoryczna i poznawcza, szczególnie istotna w projektowaniu nowych kompozytów polimerowych do specjalnych zastosowań, świadczą o znaczących kompetencjach naukowo-badawczych Doktorantki. Biorąc powyższe pod uwagę, wnoszę również o uznanie rozprawy Pani mgr inż. Karoliny Olszowskiej za wyróżniającą się.

Beata Moneta-Janusz